

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年5月16日 (16.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/38452 A1

(51) 国際特許分類⁷: B65D 1/00, B32B 27/00, C08J 5/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/09706

(22) 国際出願日: 2001年11月7日 (07.11.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-342268 2000年11月9日 (09.11.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): テトラ
ラバルホールディングスアンドファイナンスエス
アー (TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.)
[CH/CH]; CH-1009 プリーアヴェニュー ジェネラル
ギザン 70 Pully (CH).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): フリスクペ
ター (FRISK, Peter) [SE/JP]. 荻田弘明 (OGITA, Hi-
roaki) [JP/JP]; 〒102-8544 東京都千代田区紀尾井町6
番12号 日本テトラパック株式会社内 Tokyo (JP). アン
ダーソン トービヨン (ANDERSSON, Thorbjorn)
[SE/SE]; S-240 17 サードラ サンドビーアサルフサ
ペーゲン 56 Sondra Sandby (SE). レットイブ (LETH,

Ib) [SE/SE]; S-273 64 シャーベリング アンナ ハーカ
レス ベーグ 7 Kavlinge (SE).

(74) 代理人: 清水正三, 外 (SHIMIZU, Shozo et al.); 〒
412-0047 静岡県御殿場市神場上ノ原755-1 日本テ
トラパック株式会社 研究開発本部 知的財産権部内
Shizuoka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EXTRUSION-MOLDED HOLLOW CONTAINER MADE OF POLYOLEFIN

(54) 発明の名称: ポリオレフィン製押出中空成形容器

(57) Abstract: An extrusion-molded hollow container made of polyethylene which comprises a high-density polyethylene layer and formed on the outer side thereof a layer comprising a copolymer of a polycyclic olefin. The layer on the outer side of the high-density polyethylene layer has a satisfactory luster and has been formed without using an adhesive. Therefore, the container has an excellent appearance and the outer layer can be recovered and recycled together with the high-density polyethylene.

(57) 要約:

高密度ポリエチレン層の外側に多環状オレフィン共重合体含有層を設け
たポリエチレン製押出中空成形容器。

接着剤を用いずに高密度ポリエチレン層の外側に艶が良好な層を設ける
ことにより外観が優れ、かつその外層は高密度ポリエチレンと一緒に回収
リサイクルすることが可能なポリエチレン製押出中空成形容器を提供す
ることができる。

WO 02/38452 A1

明 細 書

ポリオレフィン製押出中空成形容器

5

技術分野

本発明は、ポリオレフィン製押出中空成形容器に関し、より詳細には外観が良好な液体食品等の押出中空成形容器に関する。

10 背景技術

従来、牛乳、ジュース、コーヒ、酒類等の液体食品等の押出中空成形容器として、高密度ポリエチレン製のものが用いられている。この高密度ポリエチレン製の容器は、艶、外観光沢に難があり、高級感にかけ、見栄えは決して良くない。

15 高密度ポリエチレン製の容器の外観を改良するために、高密度ポリエチレン層の外側にポリアミド層を設けることが試みられている。しかし、高密度ポリエチレンは、ポリアミドと相溶性がないことから、高密度ポリエチレン層とポリアミド層を接合するには接着剤を必要とする。この高密度ポリエチレン層の外側にポリアミド層を設けた容器から、高密度ポリエチレンとポリアミドと一緒に回収リサイクルすることができない場合が生じかねない。一方、ポリプロピレン製の押出中空成形容器も知られており、このものはポリエチレン製押出中空成形容器のように一応の艶、外観光沢を有する。しかし、高級感ある外観光沢や良好な艶を有する容器が求められている。

25

発明の開示

本発明は、接着剤を用いずに高密度ポリエチレンやポリプロピレンのよう

なポリオレフィン層の外側に、良好な外観光沢、艶を有する層を設けることにより外観が優れ、かつその外層はポリオレフィンと一緒に回収リサイクルすることが可能なポリオレフィン製押出中空成形容器を提供することを目的とする。

- 5 本発明者らは、上記の問題点を改善すべく鋭意検討した結果、ポリオレフィン層の外側に多環状オレフィン共重合体含有層を設けることにより、本発明の目的を達成し得ることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、ポリオレフィン層の外側に多環状オレフィン共重合体含有層を有するポリオレフィン製押出中空成形容器を要旨とする。

- 10 本発明のポリオレフィン製押出中空成形容器は、上記多環状オレフィン共重合体含有層が多環状オレフィン共重合体単独層又は多環状オレフィン共重合体とポリオレフィンとの混合物層であることを特徴とする。

本発明のポリオレフィン製押出中空成形容器は、上記多環状オレフィン共重合体が環状オレフィンとエチレン若しくは α -オレフィンとの共重合体であること

- 15 とを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明の押出中空成形容器を形成するポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1等が挙げら
20 れるが、特にポリエチレンが好適である。ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等が挙げられるが、特に本発明の効果が大きい、高密度ポリエチレンが望ましい。

- ポリオレフィンは、ボトル等の中空成形体に用いられているものならばそれら
25 のいずれも使用でき、例えば高密度ポリエチレンの場合、ポリエチレン製ボトルに使用されているメルトフローインデックス(MFI: 190℃、荷重2: 16kg)が0.1-3g/10分程度のものが使用できる。高密度ポリエチレン層の厚さは、通常600 μ m-1mmである。

本発明の押出中空成形容器の外側に設ける多環状オレフィン共重合体含有層を形成する多環状オレフィン共重合体は、多環状オレフィンとエチレン若しくは α -オレフィンとの共重合体、多環状オレフィンとモノ環状オレフィンとの共重合体、多環状オレフィンと非共役ジエンとの共重合体等が挙げられるが、多環状オレフィンとエチレン若しくは α -オレフィンとの共重合体、特に多環状オレフィンとエチレンとの共重合体が好ましい。

多環状オレフィンとしては、ビスクロ [2, 2, 1] - ヘプト- 2- エン及びその誘導体、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] - 3- ドデセン及びその誘導体、ヘキサシクロ [6, 6, 1, 1^{3,6}, 1^{10,13}, 0^{2,7}, 0^{9,14}] - 4-ヘプタデセン及びその誘導体、オクタシクロ [8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,10}, 1^{13,16}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] - 5- ドコセン及びその誘導体、ペンタシクロ [6, 6, 1, 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,14}] - 4-ヘキサデセン及びその誘導体、ペンタシクロ [6, 5, 1, 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,13}] - 4-ペンタデセン及びその誘導体、ヘプタシクロ [8, 7, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,17}, 0^{3,8}, 0^{12,15}] - 5-ヘンエイコセン及びその誘導体、ヘプタシクロ [8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,16}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] - 5-ヘンエイコセン及びその誘導体、トリシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}] - 3-ウンデセン及びその誘導体、トリシクロ [4, 3, 0, 1^{2,5}] - 3-デセン及びその誘導体、ペンタシクロ [6, 5, 1, 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,13}] - 4, 10-ペンタデカジエン及びその誘導体、ペンタシクロ [4, 7, 0, 1^{2,5}, 0^{8,13}, 1^{9,12}] - 3-ペンタデセン及びその誘導体、ヘプタシクロ [7, 8, 0, 1^{3,5}, 1^{2,7}, 1^{10,17}, 0^{11,16}, 0^{12,15}] - 4-エイコセン及びその誘導体、ノナシクロ [10, 1, 1^{4,7}, 0^{3,8}, 0^{2,10}, 0^{12,21}, 1^{13,20}, 0^{14,19}, 0^{15,19}] - 5-ペンタセコン及びその誘導体等が挙げられる。

多環状オレフィンと共重合される α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が挙げられる。モノ環状オレ

フィンとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロオクテン等が挙げられる。非共役ジエンとしては、1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン等が挙げられる。多環状オレフィンと共重合されるこれらオレフィン類は、1種又は2種以上用いることができる。

多環状オレフィンと上記オレフィン類との共重合は、通常、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ハフニウム等の遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物を組み合わせた触媒を用い、有機溶媒等の媒体の存在下若しくは不存在下、-50〜150℃の温度で行われる。上記の共重合により製造される本発明で用いられる多環状オレフィン共重合体は、多環状オレフィンと上記オレフィン類とのランダム共重合体であるが、多環状オレフィンに由来する構造単位が30〜95モル%、特に40〜80モル%のものが好ましい。

上記多環状オレフィン共重合体含有層は、多環状オレフィン共重合体の単独層でもよく、他の物質との混合物層でもよい。多環状オレフィン共重合体と混合し得る物質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1等のポリオレフィン、特にポリエチレンが好適である。ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等が挙げられる。

多環状オレフィン共重合体と混合するこれらポリオレフィン、本発明の容器の内層を形成するポリオレフィンと同種のものを用いるのが望ましい。従って、容器の内層を形成するポリオレフィンとしては前記の通り高密度ポリエチレンが望ましたので、多環状オレフィン共重合体と混合するポリオレフィンも高密度ポリエチレンが特に好ましい。多環状オレフィン共重合体を他の物質と混合する場合、多環状オレフィン共重合体は、50重量%以上、特に60重量%以上とするのが好ましい。多環状オレフィン共重合体含有層の厚さは、通常100〜300μmである。

本発明の押出中空成形容器は、ポリオレフィンと多環状オレフィン共重合体若しくは上記多環状オレフィン共重合体含有物を、多環状オレフィン共重合体若しくは上記多環状オレフィン共重合体含有物が外層になるように同時に溶融押

出して中空成形することにより製造することができる。

多環状オレフィン共重合体含有物層以外の層として、酸素バリア層などのバリア性の層材料を用いても良い。

5 実施例

以下、本発明を実施例により、詳細に説明する。

(実施例 1)

- 高密度ポリエチレン (MFI : 0.5 g / 10 分) 及び多環状オレフィン共重合体 (多環状オレフィン成分 60 モル%、エチレン成分 40 モル%) を同時に
10 溶融押出してボトル状の中空成形体を成形した。

(実施例 2)

- 実施例 1 で用いた多環状オレフィン共重合体の代りに、該多環状オレフィン共重合体に 25 重量% の高密度ポリエチレン (MFI : 0.5 g / 10 分) を混合したものを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ボトル状の中空成形体を
15 成形した。

(比較例)

実施例 1 で用いた高密度ポリエチレンを溶融押出してからボトル状の中空成形体を成形した。

- 実施例及び比較例で得たそれぞれ 20 個のボトルについて、それらの表面のグロスと霞度 (ヘイズ) を測定した結果は以下の通りである。
20

	グロス (%)	ヘイズ (%)
実施例 1	10 ~ 20	50 ~ 60
2	20 ~ 30	55 ~ 70
比較例	30 ~ 40	65 ~ 80

- 25 上記のように実施例で得たボトルは、比較例で得たボトルに比べて外観が良好であることが判る。

利点

本発明の中空容器は、従来の高密度ポリエチレン中空成形容器に比べ、容器の

表面のグロスが大幅に改良され、それにより見栄えが非常に良好である。

本発明の中空容器は、接着剤を用いずに製造することができると共に、容器の外層を形成する多環状オレフィン共重合体は高密度ポリエチレンと一緒に回収リサイクルすることができる。

- 5 多環状オレフィン共重合体は高剛性であり、容器の剛性が改良される。

本発明の中空容器は、多環状オレフィン共重合体含有層により従来用いられているプラスチック等の剛性、つや、透明性、耐引っ掻き性、耐熱性、耐湿性等が改良され、引いては容器の外観、見栄えが良好になる。

- 10 多環状オレフィン共重合体含有層は、例えば、構成するポリエチレン層と相溶性が良好であり、ポリエチレン層の接着性を向上改善する。その結果、得られる容器は層間剥離が無い良好な一体性を示す。

本発明の容器では、層構成された多環状オレフィン共重合体含有層により成形された容器が保形性に優れる。従って、容器の出来映えは良好である。

- 15 容器壁の構成層に多環状オレフィン共重合体含有層が設けられているので、理論上必ずしも明らかではないが、他の層の機械的強度を補完し、容器形状を良好に保持する。従って、容器の外観は良好である。

- 20 多環状オレフィン共重合体含有層は、耐熱性に優れることのみならず、130℃程度の高温であっても、容器同士がお互いに外表面で接触するような処理を行っても、容器壁内部に損傷、熱履歴などをおこさず、オートクレーブ処理及びレトルト処理を行う必要がある包装容器に最適である。

多環状オレフィン共重合体含有層で容器内部及び容器自体が保護されているので、内容充填物の酸性が強い若しくは耐食性のある場合でも、アルミ箔や金属層等のバリア性が維持され、特に高温下でも容器漏れが発生しない。

- 25 本発明の容器を構成する層の多環状オレフィン共重合体は、非常に良好な湿気バリア性を有し、容器の湿気バリア性が改良される。多環状オレフィン共重合体層内側のバリア層の酸素捕捉性能を維持保護することができる。容器壁内側にあるバリア層の酸素バリア性を相俟って、容器により完全なバリア機能を付加することができる。

産業上の利用可能性

この発明の容器は、牛乳、ジュース、コーヒ、酒類等の液体食品等の押出中空成形容器として用いられる。

請求の範囲

1. ポリオレフィン層の外側に多環状オレフィン共重合体含有層を有するポリオレフィン製押出中空成形容器。
- 5 2. 上記多環状オレフィン共重合体含有層は、多環状オレフィン共重合体単独層又は多環状オレフィン共重合体とポリオレフィンとの混合物層であるあることを特徴とする請求の範囲1記載のポリオレフィン製押出中空成形容器。
3. 上記多環状オレフィン共重合体は、多環状オレフィンとエチレン若しくは α -オレフィンとの共重合体であることを特徴とする請求の範囲1又は2記載のポリオレフィン製押出中空成形容器。
- 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B65D 1/00, B32B 27/00, C08J 5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B 27/00, B65D 1/00, C08J 5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-52340 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 28 February, 1995 (28.02.1995), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-3
Y	JP 8-72210 A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 19 March, 1996 (19.03.1996), Full text; Fig. 1 & EP 649737 A1 & US 5532030 A	1-3
Y	JP 9-1750 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 07 January, 1997 (07.01.1997), Full text (Family: none)	1-3
Y	JP 9-77038 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.1997), Full text (Family: none)	1-3
Y	JP 10-119946 A (Akira KISHIMOTO), 12 May, 1998 (12.05.1998), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 18 January, 2002 (18.01.02)

Date of mailing of the international search report
 29 January, 2002 (29.01.02)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.


Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ B65D 1/00 B32B 27/00 C08J 5/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ B32B 27/00 B65D 1/00 C08J 5/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-52340 A (凸版印刷株式会社) 1995. 02. 28, 全文, 図1-図2 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 8-72210 A (三井石油化学工業株式会社) 1996. 03. 19, 全文, 図1 & EP 649737 A1 & US 5532030 A	1-3
Y	JP 9-1750 A (凸版印刷株式会社) 1997. 01. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18. 01. 02	国際調査報告の発送日 29.01.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 田村 嘉章 電話番号 03-3581-1101 内線 3360	 3N 8608

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 9-77038 A (凸版印刷株式会社) 1997. 03. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-3
Y	J P 10-119946 A (岸本 昭) 1998. 05. 12, 全文, 図1-図2 (ファミリーなし)	1-3
Y	J P 2000-246838 A (三井化学株式会社) 2000. 09. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-3
Y	J P 2000-263703 A (住友ベークライト株式会社) 2000. 09. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-2
E, Y	J P 2001-64321 A (三井化学株式会社) 2001. 03. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-3

THIS PAGE BLANK (USPTO)